

Rec'd PCT/P 30 AUG 2005

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-181406

(P 2001-181406 A)

(43) 公開日 平成13年7月3日(2001.7.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マークド (参考)
C08J 5/04	CFC	C08J 5/04	2C002
A63B 53/10		A63B 53/10	A 3J046
A63C 11/00		A63C 11/00	4F072
C08K 3/00		C08K 3/00	4J002
3/06		3/06	

審査請求 未請求 請求項の数18 O.L (全6頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-365369

(22) 出願日 平成11年12月22日(1999.12.22)

(71) 出願人 593165487

学校法人金沢工業大学

石川県石川郡野々市町扇が丘7番1号

(72) 発明者 宮野靖

石川県石川郡野々市町扇が丘7-1 学校

法人 金沢工業大学内

(72) 発明者 中田政之

石川県石川郡野々市町扇が丘7-1 学校

法人 金沢工業大学内

(74) 代理人 100064285

弁理士 佐藤一雄 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】炭素繊維強化プラスチック、およびそれを用いた部材

(57) 【要約】

【課題】 軽量、高強度、かつ高弾性であり、特に耐衝撃性に優れた炭素繊維強化プラスチック部材の提供。

【解決手段】 炭素繊維と、マトリックス成分とを含んでなる炭素繊維強化プラスチックであって、前記マトリックス成分が、無機質粒子を含んでなり、かつ縦弾性係数が4.1GPaを超えてる炭素繊維強化プラスチック、ならびにそれからなる部材。

【特許請求の範囲】

【請求項1】炭素繊維と、マトリックス成分とを含んでなる炭素繊維強化プラスチックであって、前記マトリックス成分が、前記マトリックス成分の全重量を基準として5～40重量%の無機質粒子を含んでなり、かつ継弾性係数が4.1GPaを超えていることを特徴とする炭素繊維強化プラスチック。

【請求項2】マトリックス成分に含まれる無機質粒子が、金属である、請求項1に記載の炭素繊維強化プラスチック。

【請求項3】マトリックス成分に含まれる無機質粒子が、セラミックスである、請求項1に記載の炭素繊維強化プラスチック。

【請求項4】炭素繊維が、引き揃えられた連続繊維である、請求項1～3のいずれか1項に記載の炭素繊維強化プラスチック。

【請求項5】炭素繊維の引き揃え方向が、実質的に1方向である、請求項4に記載の炭素繊維強化プラスチック。

【請求項6】炭素繊維の引き揃え方向が、互いに異なる複数の方向からなる、請求項4に記載の炭素繊維強化プラスチック。

【請求項7】無機質粒子の平均粒径が0.1～3μmである、請求項1～6のいずれか1項に記載の炭素繊維強化プラスチック。

【請求項8】炭素繊維の平均直径が3～15μmである、請求項1～7のいずれか1項に記載の炭素繊維強化プラスチック。

【請求項9】無機質粒子の平均粒径が、炭素繊維の平均直径の1/2以下である、請求項1～8のいずれか1項に記載の炭素繊維強化プラスチック。

【請求項10】曲げ強さが、1700MPa以上である、請求項1～9のいずれか1項に記載の炭素繊維強化プラスチック。

【請求項11】シャルピー衝撃値が、78kJ/m²以上である、請求項1～10のいずれか1項に記載の炭素繊維強化プラスチック。

【請求項12】炭素繊維が実質的に1方向に引き揃えられており、曲げ強さが1800MPa以上である、請求項1～11のいずれか1項に記載の炭素繊維強化プラスチック。

【請求項13】請求項1～12のいずれか1項に記載された炭素繊維強化プラスチックからなる部材を具備してなることを特徴とする圧力容器。

【請求項14】請求項1～12のいずれか1項に記載された炭素繊維強化プラスチックからなる部材を具備してなることを特徴とする航空機用構造材。

【請求項15】請求項1～12のいずれか1項に記載された炭素繊維強化プラスチックからなる部材を具備してなることを特徴とする船舶用構造材。

【請求項16】請求項1～12のいずれか1項に記載された炭素繊維強化プラスチックからなる部材を具備してなることを特徴とするゴルフクラブ用シャフト。

【請求項17】請求項1～12のいずれか1項に記載された炭素繊維強化プラスチックからなる部材を具備してなることを特徴とするスキーポール。

【請求項18】請求項1～12のいずれか1項に記載された炭素繊維強化プラスチックからなる部材を具備してなることを特徴とする釣り竿。

10 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、炭素繊維強化プラスチックに関するものである。特に、圧縮強さおよび耐衝撃性に優れ、圧力容器、航空機構造材、その他の産業用構造材や、ゴルフクラブ用シャフト、スキーポール、その他のスポーツ用具などに用いられるのに適した高強度炭素繊維強化プラスチック製部材に関するものである。

【0002】

20 【従来の技術】軽量、高強度、高弾性などの優れた特性を持つ炭素繊維強化プラスチック製部材は、産業用構造材やスポーツ用具として広く使用されている。これらの構造材や用具に対して炭素繊維強化プラスチックを用いることにより、従来の材料を用いた構造材や部材に対して軽量化できるためである。

【0003】しかしながら、従来の炭素繊維強化プラスチックは、圧縮強さや耐衝撃性の面で改良の余地があった。すなわち、炭素繊維強化プラスチックは静的な強度や弾性率の高さに相応の耐衝撃性を備えていることが少なく、用途によっては炭素繊維強化プラスチックによる軽量化が耐衝撃性の点から制限されることがあった。例

30 えば、ゴルフクラブ用シャフトは、使用状況によってシャフトに直接木の枝や壁面などに衝突することがあり、このときに衝撃力により折損する可能性が高い。また、スキーポールは、滑走中にスキーいたのエッジとの衝突により衝撃を受けるなどして損傷が蓄積し、破損に至ることがある。ガスボンベなどの圧力容器においては、容器取り扱い時の落下などで衝撃力を受けることがあり、航空機の構造材においては工程中での工具落下などにより衝撃損傷が残存し、強度低下の原因となることがある。

40 【0004】このように多くの用途において炭素繊維強化プラスチック製部材の耐衝撃性を向上することが望まれている。耐衝撃性を向上させる手段として、特開昭60-47104号公報などには、マトリックス樹脂を高韌性化させる方法が記載されている。しかしながら、本発明者らの検討によれば、この方法による材料の耐衝撃性は改良の余地があった。さらに、高温条件下での物性や疲労特性などが低下することもあった。さらには、従来と全く異なる樹脂を使用することになり、製造工程や

成型装置の変更が必要になって、製品コストの上昇や製品品位の低下を招くこと也有った。

【0005】また、特開平3-168167号公報および特開平6-168168号公報には、炭素繊維強化プラスチック製のゴルフクラブ用シャフトの最内層および／または最外層に有機系重合体からなるフィルムを配する方法がそれぞれ記載されている。さらに、特開平10-235767号公報には、炭素繊維強化プラスチック製部材の表面（衝撃点を含む）に保護層を配すると、衝撃点の表面圧力やその近傍の圧縮力が緩和されて耐衝撃性が向上するとともに、部材内の引張力が引き金となって部材が破壊するようになるに基づいたゴルフクラブ用シャフトの強度向上の方法が記載されている。

【0006】しかし、これらの方法によれば、耐衝撃性改良の効果は認められるとしても、ある程度の効果を得るためににはフィルムの厚さを厚くしなければならず、重量が増加して、炭素繊維強化プラスチックの軽量であるという特性を阻害してしまうことがあった。さらには、耐衝撃性改良という点に関しては、改良の余地があつた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】このような観点から、炭素繊維強化プラスチックの優れた特性を保持しながら、上記のような問題点を解決しながら、さらに従来にない優れた圧縮強さと耐衝撃性を有する炭素繊維強化プラスチック素材が求められていた。

【0008】

【課題を解決するための手段】【発明の概要】

＜要旨＞本発明の炭素繊維強化プラスチックは、炭素繊維と、マトリックス成分とを含んでなる炭素繊維強化プラスチックであって、前記マトリックス成分が、前記マトリックス成分の全重量を基準として5～40重量%の無機質粒子を含んでなり、かつ縦弾性係数が4.1GPaを超えてること、を特徴とするものである。また、本発明は、前記の炭素繊維強化プラスチックからなる部材を具備してなる、圧力容器、航空機用構造材、船舶用構造材、ゴルフクラブ用シャフト、スキーポール、または釣り竿にも関する。

【0009】＜効果＞本発明によれば、軽量、高強度、かつ高弾性の、特に耐衝撃性に優れた炭素繊維強化プラスチック、ならびにそれを具備した炭素繊維強化プラスチック部材が提供される。

【0010】【発明の具体的説明】一般の炭素繊維強化プラスチックは、マトリックス成分を構成するマトリックス樹脂と、そのマトリックス中に配合された炭素繊維とからなる。本願発明の炭素繊維強化プラスチックは、さらにそのマトリックス成分中に無機質粒子を含んでなる。

【0011】1. 炭素繊維

本発明の炭素繊維強化プラスチックは炭素繊維を含んで

なる。この炭素繊維としては、任意の繊維を選択することができる。一般的には、ポリアクリロニトリル（以下、PANという）系繊維、ピッチ（石油または石炭中の高沸点・芳香族成分）系繊維、セルロース系繊維、レーヨン、およびその他のポリマー繊維が用いられる。本発明の炭素繊維強化プラスチックにおいては、これらのうちから用途に応じて任意のものを選択することができるが、異方性が大きいほど、炭素繊維強化プラスチック製部材とした場合に、引張強度に比べて圧縮強さが低くなり、圧縮強さ向上の効果が著しいため、異方性の大きい高強度かつ高弾性率の繊維が好ましい。具体的には、引張弾性率が200～700GPa、引張強度が2000～7000MPa、破断伸び0.5～2%であることが好ましい。

【0012】炭素繊維の形態も任意であり、炭素繊維強化プラスチックを成形して部材としたときの用途や負荷のかかり方によって適切なものを選択することができる。具体的な形状としては、引き揃えられた連続繊維であっても、織物構造であっても、またそれらを組み合わせた構造であってもよい。しかし、引張強度が高い、引き揃えられた連続繊維であることが好ましい。その引き揃え方は1方向であっても、互いに異なる複数の方向であってもよい。

【0013】また、炭素繊維の直径は特に限定されないが、通常、3～15μm、好ましくは7～10μm、である。

【0014】炭素繊維強化プラスチックに配合される炭素繊維の含有率は、本発明の効果を損なわない範囲で任意に選択されるが、炭素繊維強化プラスチック全体の体積を基準として、30～85体積%であることが好ましく、50～65体積%であることがより好ましく、約55体積%であることが最も好ましい。炭素繊維の配合量が過度に高いと炭素繊維強化プラスチック材料の成形時にポイドの発生などの問題が起きることがあり、また過度に低いと炭素繊維強化プラスチック材料の引張強度が低下することがあるので注意が必要である。

【0015】2. マトリックス成分

(i) マトリックス樹脂

本発明の炭素繊維強化プラスチックはマトリックス成分を含んでなる。マトリックス成分に用いられるマトリックス樹脂は任意に選択することができ、その具体的な例としてはエポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、およびその他の熱硬化樹脂または熱可塑性樹脂が挙げられる。これらのうち、成形が容易であり、物性が優れているエポキシ樹脂が好ましい。

【0016】また、物性改良のために複数の樹脂を混合して用いることもできる。例えば、エポキシ樹脂と熱可塑性樹脂を混合することで耐衝撃性をさらに改良することができる場合がある。例えば、ポリビニルホルマールやニトリルゴムをエポキシ樹脂にブレンドしたり、アミ

ノ基などの反応性末端基を有するポリエーテルスルホンとエボキシ樹脂とのポリマー・アロイなども本発明のマトリックス樹脂として用いることができる。

【0017】(ii) 無機質粒子

本発明の炭素繊維強化プラスチックは、マトリックス成分中に分散された無機質粒子を含んでなる。ここで、無機質粒子とは、実質的に金属またはセラミックスからなる粒子をいう。ここで、実質的とは、本発明の効果を損なわない範囲で他の物質を含んでいてもよいということである。金属としては、Li、Be、Mg、Al、Si、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Ir、Pt、Au、およびその他、ならびにそれらの合金が挙げられる。また、セラミックスとは、前記の金属の酸化物、窒化物、炭化物、ホウ化物、またはフッ化物である。

【0018】これらの無機質粒子は、通常、微細な粒子の形状でマトリックス成分に配合される。粒子の大きさは、顕微鏡観察により測定した平均粒径が、通常0.1～3 μm、好ましくは0.8～2 μmである。また、無機質粒子の直径は、前記の炭素繊維の直径の1/2以下であることが好ましく、1/3以下であることがより好ましい。無機質粒子の平均粒径が過度に大きいと、炭素繊維強化プラスチックの圧縮強さが低下することがある。

【0019】また、無機質粒子の配合量は、炭素繊維強化プラスチック材料の用途によって選択されるが、マトリックス成分の体積を基準にして、5～40体積%の割合である。無機質粒子の配合量が過度に低いと圧縮強さの改良効果が不十分となることがあり、また過度に多いと樹脂成分が少なくなりすぎて、本来の炭素繊維強化プラスチックの特性が発揮されなくなる傾向がある。

【0020】(iii) マトリックス成分

本願発明の炭素繊維強化プラスチックのマトリックス成分は、前記のマトリックス樹脂と無機質粒子を含んでなる。無機質粒子は、マトリックス樹脂に配合され、混練などによりマトリックス成分中に分散する。

【0021】本発明の炭素繊維強化プラスチックにおいて、マトリックス成分は縦弾性係数が4.1GPaを超えるものである。このような縦弾性係数は、例えばレオメトリックス社の粘弾性アナライザーにより測定することができる。

【0022】マトリックス樹脂に無機質粒子を分散させることで、縦弾性係数を増加させることができるが、本発明においては、無機質粒子の添加による縦弾性係数の増加が25%以上であることが好ましい。このように無機質粒子を添加することにより、炭素繊維強化プラスチック中のマトリックス成分と炭素繊維との界面状態が改良され、圧縮力を受けた場合の繊維の微小座屈を防止できて、炭素繊維強化プラスチックの圧縮強さが向上するものと考えられる。

【0023】3. 炭素繊維強化プラスチック

本願発明の炭素繊維強化プラスチックは、前記の炭素繊維とマトリックス成分とを配合して、必要に応じて成形し、硬化させたものである。さらなる成分として、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の添加剤を配合することもできる。このような添加剤としては、着色剤、安定剤（例えば酸化防止剤、光安定剤、およびその他）、帶電防止剤、滑剤、難燃剤、およびその他が挙げられる。これらの成分は、通常、マトリックス成分中に配合される。

- 10 【0024】炭素繊維強化プラスチックを成形する方法は、目的とする部材の形状などに応じて任意の方法によって行うことができる。具体的には、ハンドレイアップ法、スプレーアップ法、またはプレス成形法などのバッチ式成形法、引き抜き成形法（プルトルージョン法）、または連続パネル成形法などの連続成形法が挙げられる。

- 【0025】成形された炭素繊維強化プラスチックは、目的に応じて種々の構造を有することができるが、外部からの衝撃を受けたときに、マトリックス成分と炭素繊維との界面に生じる、局所的な微小座屈を防止するために、繊維の周囲を微細粒子が取り囲む構造であることが好ましい。
- 20 【0026】本発明の炭素繊維強化プラスチックは、耐衝撃性がすぐれているものであるが、さらに曲げ強さにおいても優れた性能を示す。すなわち、一般的に市販されている従来の材料、例えば東レ社製炭素繊維T400-300だけを用いたもの、に対して1.2倍以上の曲げ強さを有している。具体的には、本発明の炭素繊維強化プラスチックは、好ましくは1700MPa以上、より好ましくは1800MPa以上、の曲げ強さを有しているものである。

- 【0027】さらに本発明の炭素繊維強化プラスチックは、シャルピー衝撃値が高く、すなわち、一般的に市販されている従来の材料、例えば東レ社製炭素繊維T400-3000だけを用いたもの、に対して、1.5倍以上のシャルピー衝撃値を有する。具体的には、本発明の炭素繊維強化プラスチックは、好ましくは78kJ/m²以上、より好ましくは80kJ/m²以上のシャルピー衝撃値を有するものである。このシャルピー衝撃値は、例えばJIS K7077に従って測定することができる。

- 40 【0028】特に、本発明の一つの態様においては、炭素繊維が実質的に1方向に引き揃えられており、一般的に市販されている従来の材料、例えば東レ社製炭素繊維T400-3000だけを用いたもの、に対して1.3倍以上、具体的には1846MPa以上の曲げ強さを有している。

- 【0029】このような本発明の炭素繊維強化プラスチックは、軽量、高強度、かつ高弾性であるという特質を有しており、種々の用途、例えば産業用構造材（例えば圧力容器、航空機用構造材、船舶用構造材、およびその他）、スポーツ用品（例えばゴルフクラブ用シャフト、スキーポール、釣り竿、およびその他）、に用いること

ができる。

【0030】本発明の炭素繊維強化プラスチックの圧縮強さが優れているのは、以下の理由によるものと考えられる。すなわち、マトリックス成分中に分散された無機質粒子により縦弾性係数が改良され、さらに、炭素繊維の微小座屈が抑制するために圧縮強さも改良される。

【0031】一般に、部材に外部から衝撃力が加わると、衝撃点には局部的に大きな表面圧力が生じ、一方、部材内部には変形に伴う圧縮および引張力が生じる。部材内部の圧縮力は、通常、衝撃点の近傍で最も高くなる。炭素繊維強化プラスチックの多くは引張強さに比べ圧縮強さが低く、衝撃点近傍で圧縮力によって破壊が開始し、それが部材全体に伝播することが多い。したがって、本発明の炭素繊維強化プラスチックは、圧縮強さを高めることにより、耐衝撃性をも改良できたのである。

【0032】なお、圧縮強さは、必ずしも部材の全方向について高い必要はなく、部材が受ける外力の方向に対応していれば、少なくともひとつの方向について高ければよい場合が多い。すなわち、例えば外力として曲げ衝撃荷重を受ける部材の場合には、曲げ変形によって圧縮の力を受ける方向について部材の圧縮強さを高くすることが好ましい。

【0033】

【発明の実施の形態】実施例1

まず、マトリックス樹脂として、エピコート828（商品名：油化シェルエポキシ社製）、硬化剤MHAC-P（メチル-ヒミック(R)無水物）、および2-エチル-4-メチルイミダゾールを重量配合比が100:103.6:1となるように配合した。これに、さらに無機質粒子として二酸化珪素（平均直径0.8μm）をマトリックス成分の重量を基準にして25重量%となるように配合した。次に、PAN系炭素繊維（トレカT400-3000（商品名：東レ株式会社製）、伸度2.1%、引張強度4900MPa、引張弾性率230GPa）と、前記のマトリックス成分を体積比で55:45となるように配合し、一次硬化70℃／12時間、二次硬化150℃／4時間、三次硬化190℃／2時間の硬化条件で炭素繊維強化プラスチック成形体とした。

【0034】このようにして得られた炭素繊維強化プラスチック成形体から厚さ3mmの試験片を切り出し、JIS K7074に従って曲げ強さを測定した。室温(23℃)における曲げ強さは1850MPaであった。さらに、別の試験片を切り出し、JIS K7077に従ってシャルピー衝撃値を測定した。得られた衝撃値は83kJ/m²であった。

【0035】また、前記のマトリックス成分を成形したプラスチック成形体から、別途44.5mm×6.4mm×1.6mmの短冊型試験片を切り出し、レオメトリックス社製粘弹性アナライザーを用いて、ダブルカンチレバー方式による曲げ動的粘弹性試験を実施した。23℃で、試験片にひずみ振幅0.6%の繰り返し負荷を周波数1Hzで加え、縦弾性係数を測定した。得られた縦弾性係数は4.19GPaであ

った。

【0036】実施例2

無機質粒子として、平均粒径0.6μmのAl₂O₃を用いた他は、実施例1と同様に炭素繊維強化プラスチック成形体を製造した。測定結果は下記の通りであった。

曲げ強さ(23℃) 1830 MPa

シャルピー衝撃値 86 kJ/m²

マトリックス成分縦弾性係数 4.23 GPa

【0037】実施例3

10 無機質粒子として、平均粒径0.9μmのTiO₂を用いた他は、実施例1と同様に炭素繊維強化プラスチック成形体を製造した。測定結果は下記の通りであった。

曲げ強さ(23℃) 1790 MPa

シャルピー衝撃値 82 kJ/m²

マトリックス成分縦弾性係数 4.15 GPa

【0038】実施例4

無機質粒子として、平均粒径1.2μmのSUS304相当ステンレス鋼を用いた他は、実施例1と同様に炭素繊維強化プラスチック成形体を製造した。測定結果は下記の通りであった。

曲げ強さ(23℃) 1770 MPa

シャルピー衝撃値 89 kJ/m²

マトリックス成分縦弾性係数 4.16 GPa

【0039】実施例5

無機質粒子として、平均粒径1.0μmのTiNを用いた他は、実施例1と同様に炭素繊維強化プラスチック成形体を製造した。測定結果は下記の通りであった。

曲げ強さ(23℃) 1990 MPa

シャルピー衝撃値 88 kJ/m²

30 マトリックス成分縦弾性係数 4.25 GPa

【0040】比較例1

無機質粒子を配合しない他は、実施例1と同様にして、炭素繊維強化プラスチック成形体を得た。得られた成形体に対して、実施例1と同様に評価した。得られた結果は下記の通りであった。

曲げ強さ(23℃) 1420 MPa

シャルピー衝撃値 52 kJ/m²

マトリックス成分縦弾性係数 3.31 GPa

【0041】比較例2

40 二酸化珪素粒子の配合量を10重量%とした他は、実施例1と同様にして、炭素繊維強化プラスチック成形体を得た。得られた成形体に対して、実施例1と同様に評価した。得られた結果は下記の通りであった。

曲げ強さ(23℃) 1550 MPa

シャルピー衝撃値 63 kJ/m²

マトリックス成分縦弾性係数 3.79 GPa

【0042】比較例3

二酸化珪素粒子の配合量を15重量%とした他は、実施例1と同様にして、炭素繊維強化プラスチック成形体を得た。得られた成形体に対して、実施例1と同様に評価し

50 た。

た。得られた結果は下記の通りであった。

曲げ強さ (23°C) 1650 MPa
シャルピー衝撃値 69 kJ/m²
マトリックス成分縦弾性係数 3.98 GPa

【0043】比較例4

二酸化珪素粒子の配合量を45重量%とした他は、実施例1と同様にして、炭素繊維強化プラスチック成形体を得た。得られた成形体に対して、実施例1と同様に評価し

た。得られた結果は下記の通りであった。

曲げ強さ (23°C) 1350 MPa
シャルピー衝撲値 43 kJ/m²
マトリックス成分縦弾性係数 4.79 GPa

【発明の効果】本発明によれば、軽量、高強度、かつ高弾性であり、特に耐衝撲性に優れた炭素繊維強化プラスチック部材が提供されることは、【発明の概要】の項に前記したとおりである。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マークコード(参考)
C 0 8 K	7/06	C 0 8 K	7/06
	13/04		13/04
C 0 8 L	63/00	C 0 8 L	63/00
F 1 6 J	12/00	F 1 6 J	12/00

F ターム(参考) 2C002 AA05 CS03 MM02 MM04 MM07
PP01 SS04
3J046 AA01 CA01 CA04 CA06 DA10
4F072 AA04 AA07 AB10 AB15 AB22
AB27 AB28 AD13 AD23 AD34
AD37 AE06 AE23 AF02 AF03
AF04 AK12 AK13 AK14 AK17
AK18 AL02 AL04 AL05
4J002 CC031 CD001 CD201 CF001
DA016 DA077 DA087 DA097
DA107 DA117 DB017 DD037
DE047 DF017 DK007 FA046
FA087 FD017 GC00 GG01
GN00